

Our Ref.:
KON- 1823

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x
In re Application of: :
A. Maezawa, et al :

Serial No.: : 600 Third Avenue
New York, NY 10016
Filed: Concurrently herewith :

For: RADIATION IMAGE CONVERTING PANEL AND :
PRODUCTION METHOD OF THE SAME :
- - - - -x


September 9, 2003

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,


MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
600 Third Avenue
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. JP2002-276515 filed September 24, 2002;
JP2002-276516 filed September 24, 2002; JP2002-276517 filed September
24, 2002 and JP2002-276518 filed September 24, 2002.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-276515

[ST.10/C]:

[JP 2002-276515]

出 願 人

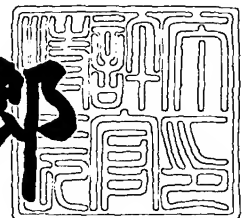
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 6月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3045005

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2486025

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/61
G21K 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 前澤 明弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 三科 紀之

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

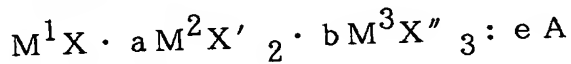
【発明の名称】 放射線画像変換パネル及び輝尽性蛍光体の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも1層の輝尽性蛍光体層がCsBr:Eu前駆体を昇華して得られる輝尽性蛍光体及び高分子材料により50 μ m～1mmの膜厚を有するように形成され、該輝尽性蛍光体中の母体を形成するCsBr以外の化合物の含有量が100～1000ppm未満であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【請求項2】 輝尽性蛍光体層の少なくとも1層が下記一般式(1)で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする請求項1に記載の放射線画像変換パネル。

一般式(1)



〔式中、 M^1 はLi、Na、K、Rb及びCsの各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属原子であり、 M^2 はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu及びNiの各原子から選ばれる少なくとも1種の二価金属原子であり、 M^3 はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInの各原子から選ばれる少なくとも1種の三価金属原子であり、X、X'、X''はF、Cl、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子であり、AはEu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgの各原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子であり、また、a、b、eはそれぞれ $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < e \leq 0.2$ の範囲の数値を表す。〕

【請求項3】 前記輝尽性蛍光体が粉末X線回析で得られるピーク(2, 0, 0)面が最大ピークであることを特徴とする請求項1又は2に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項に記載の放射線画像変換パネル中の輝尽性蛍光体がCsBr:Eu前駆体を昇華して蛍光体粉末を得る工程を経て

形成されることを特徴とする輝尽性蛍光体の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は放射線画像（以下放射線像ともいう）変換パネル及び輝尽性蛍光体（以下、単に蛍光体ともいう）の形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真法が利用されているが、銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が開発されている。即ち、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体がある種のエネルギーで励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法が開示されている。

【0 0 0 3】

具体的な方法としては、支持体上に輝尽性蛍光体層を設けたパネルを用い、励起エネルギーとして可視光線及び赤外線的一方又は両方を用いる放射線像変換方法が知られている（米国特許第3, 8 5 9, 5 2 7号参照）。

【0 0 0 4】

より高輝度、高感度の輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換方法として、例えば特開昭59-75200号等に記載されているBaFX:Eu²⁺系（X:Cl、Br、I）蛍光体を用いた放射線像変換方法、同61-72087号等に記載されているようなアルカリハライド蛍光体を用いた放射線像変換方法、同61-73786号、同61-73787号等に記載のように、共賦活剤としてTl⁺及びCe³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Y³⁺、Ag⁺、Mg²⁺、Pb²⁺、In³⁺の金属を含有するアルカリハライド蛍光体が開発されている。

【0 0 0 5】

更に、近年診断画像の解析においてより高鮮鋭性の放射線像変換パネルが要求されている。鮮鋭性改善の為の手段として、例えば形成される輝尽性蛍光体の形状そのものをコントロールし感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがされている。

【 0 0 0 6 】

これらの試みの1つの方法として、例えば特開昭61-142497号等に記載されている微細な凹凸パターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法がある。

【 0 0 0 7 】

また、特開昭61-142500号に記載のように微細なパターンを有する支持体上に、輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-39737号に記載されている支持体上に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-110200号に記載に記載されているように、支持体上に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法等も提案されている。

【 0 0 0 8 】

更に、特開平2-58000号には、気相法によって支持体上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶を形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルが記載されている。

【 0 0 0 9 】

これらの輝尽性蛍光体層の形状をコントロールする方法は、いずれも輝尽性蛍光体層を柱状とすることで、輝尽励起光又は輝尽発光の横方向への拡散を抑える（光はクラック（柱状結晶）界面において反射を繰り返しながら支持体面まで到達する）ことができるため、輝尽発光による画像の鮮鋭性を著しく増大させることができるという特徴がある。

【 0 0 1 0 】

最近、CsBrなどのハロゲン化アルカリを母体にEuを賦活した輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルが提案され、特にEuを賦活剤とすることで従来不可能であったX線変換効率の向上が可能になると期待された。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、Euは熱による拡散が顕著で、真空下における蒸気圧も高いと

いう性質を有するため、母体中で離散しやすく、Euが母体中に、遍在して存在するという問題が発生した。その結果、Euを用いて賦活させ、高いX線変換効率を得ることが難しく、市場での実用化に至らなかった。特に高いX線変換効率を得られる希土類元素の賦活においては真空下における蒸着膜形成に関しては蒸着時の加熱が基板に輻射熱となり熱分布の影響を与える。

【 0 0 1 2 】

この熱分布は真空度によっても変化し、熱分布によって結晶成長が不均一となり輝度・鮮鋭性が急激な乱れを生じさせていた。真空蒸着には制御が難しい問題であった。

【 0 0 1 3 】

このため放射線像変換パネルとして市場から要求される輝度、鮮鋭性の改善、賦活剤の均一性についての改良が求められていた。

【 0 0 1 4 】

また、真空蒸着法では物理蒸着を行うとその材料利用効率は数%～10%にすぎず、利用効率の低さから高価なものとなり汎用での利用が一層困難なものであった。

【 0 0 1 5 】

一方、塗布型の輝尽性蛍光体として従来実用化されていた化合物は BFX:Eu ($\text{X}=\text{ハロゲン原子}$)等のバリウムヨウ化物があり、安価であるが、該化合物は発光領域 $390\sim410\text{nm}$ での透明性が低く、粒子表面における散乱が顕著となり、鮮鋭性を低下させるという問題があった。

【 0 0 1 6 】

また母体を形成する、例えば CsBr 以外の不純物が、輝尽性蛍光体層中に多く存在すると、残光特性、瞬時残光特性も悪いという欠点を有していた。

【 0 0 1 7 】

【特許文献1】

特開平10-140148号公報

【 0 0 1 8 】

【特許文献2】

特開平10-265774号公報

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、塗布型輝尽性蛍光体層で、安定性が改善され（輝度ムラが少なく）、残光特性、瞬時残光特性に優れ、且つ、安価で高輝度、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び輝尽性蛍光体の形成方法を提供することにある

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0021】

1. 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも1層の輝尽性蛍光体層がCsBr:Eu前駆体を昇華して得られる輝尽性蛍光体及び高分子材料により50 μ m～1mmの膜厚を有するように形成され、該輝尽性蛍光体中の母体を形成するCsBr以外の化合物の含有量が100～1000ppm未満であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【0022】

2. 輝尽性蛍光体層の少なくとも1層が前記一般式(1)で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする前記1に記載の放射線画像変換パネル。

【0023】

3. 前記輝尽性蛍光体が粉末X線回析で得られるピーク(2, 0, 0)面が最大ピークであることを特徴とする前記1又は2に記載の放射線画像変換パネル。

【0024】

4. 前記1～3の何れか1項に記載の放射線画像変換パネル中の輝尽性蛍光体がCsBr:Eu前駆体を昇華して蛍光体粉末を得る工程を経て形成されることを特徴とする輝尽性蛍光体の形成方法。

【0025】

即ち、本発明者らは、種々検討の結果、蛍光体前駆体を昇華精製して不純物を低減したCsBr粒子を形成できることを見だし、結果、残光特性、瞬時残光

特性に優れた蛍光体が得られること、(2, 0, 0)面が主ピークとなる蛍光体を形成できることで、本発明の目的を解決できることを見いだした。

【0026】

以下、本発明を更に詳細に述べる。

本発明の放射線画像変換パネルは支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも1層の輝尽性蛍光体層がCsBr:Eu前駆体を昇華して得られる蛍光体及び高分子材料により50 μ m~1mmの膜厚を有するように形成され、該蛍光体の母体を形成するCsBr以外の化合物の含有量が100~1000ppm未満であることを特徴としている。

【0027】

蛍光体の母体を形成するCsBr以外の化合物としては、例えば、NaBr、KBr、RbBr、MgBr₂、CaBr₂、BaBr₂、SrBr₂、EuBr₂等のアルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類元素のハロゲン化物または酸化物が挙げられる。

【0028】

本発明においては、粉末X線回析で得られる蛍光体のピーク(2, 0, 0)面が最大ピークであることが好ましい。

【0029】

請求項4の発明は輝尽性蛍光体(以下、単に、蛍光体ともいう)がCsBr:Eu前駆体を昇華して蛍光体粉末を得る工程を経て形成される蛍光体であることを特徴としている。

【0030】

昇華精製法

蛍光体原料(前駆体がCsBr:Euの場合)を650℃以上で加熱してCsBr:Eu前駆体を得ることができる。

【0031】

得られたCsBr:Eu前駆体をロータリーキルン装置を用い、Arガス雰囲気下で600~700℃にて昇華し、CsBr以外の化合物を分離し、バイパスを經由して冷却ゾーンにて補足し、母体となるCsBr:Eu蛍光体を得ること

ができ、該蛍光体中の母体となるCsBr以外の化合物を100～1000ppmにすることが可能となる。

【0032】

塗布型蛍光体層は、主に蛍光体と高分子樹脂より構成され、支持体上にコーターを用いて塗設、形成される。

【0033】

塗布型蛍光体層で用いることのできる輝尽性蛍光体としては、波長が400～900nmの範囲にある励起光によって、300～500nmの波長範囲の輝尽発光を示す輝尽性蛍光体が一般的に使用される。

【0034】

以下、本発明に好ましく用いられる前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体について説明する。

【0035】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、 M^1 は、Na、K、Rb及びCs等の各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属原子を表し、中でもRb及びCsの各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属原子が好ましく、更に好ましくはCs原子である。

【0036】

M^2 はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu及びNi等の各原子から選ばれる少なくとも1種の二価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのは、Be、Mg、Ca、Sr及びBa等の各原子から選ばれる二価の金属原子である。

【0037】

M^3 はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びIn等の各原子から選ばれる少なくとも1種の三価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのはY、Ce、Sm、Eu、Al、La、Gd、Lu、Ga及びIn等の各原子から選ばれる三価の金属原子である。

【0038】

AはEu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgの各原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子である。

【0039】

輝尽性蛍光体の輝尽発光輝度向上の観点から、X、X' 及びX'' はF、Cl、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子を表すが、F、Cl及びBrから選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が好ましく、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が更に好ましい。

【0040】

また、一般式(1)において、b値は $0 \leq b < 0.5$ を表すが、好ましくは、 $0 \leq b \leq 10^{-2}$ である。

【0041】

本発明の一般式(1)で表される輝尽性蛍光体の蛍光体原料としては、以下の化合物が挙げられる。

【0042】

(a) NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr及びCsIから選ばれる少なくとも1種もしくは2種以上の化合物が用いられる。

【0043】

(b) MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 MgI_2 、 CaF_2 、 $CaCl_2$ 、 $CaBr_2$ 、 CaI_2 、 SrF_2 、 $SrCl_2$ 、 $SrBr_2$ 、 SrI_2 、 BaF_2 、 $BaCl_2$ 、 $BaBr_2$ 、 $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ 、 BaI_2 、 ZnF_2 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 、 CdF_2 、 $CdCl_2$ 、 $CdBr_2$ 、 CdI_2 、 CuF_2 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 CuI 、 NiF_2 、 $NiCl_2$ 、 $NiBr_2$ 及び NiI_2 の化合物から選ばれる少なくとも1種又は2種以上の化合物が用いられる。

【0044】

(c) 前記一般式(1)において、Eu、Tb、In、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMg等の各原子から選ばれる金属原子を有する化合物が用いられる。

【 0 0 4 5 】

上記の数値範囲の混合組成になるように前記 (a) ~ (c) の蛍光体原料を秤量し、純水にて溶解する。

【 0 0 4 6 】

この際、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合しても良い。

上記の輝尽性蛍光体のうちで、輝尽性蛍光体粒子がヨウ素を含有していることが好ましく、例えば、ヨウ素を含有する二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体、ヨウ素を含有する二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体、ヨウ素を含有する希土類元素賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体、およびヨウ素を含有するビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体は、高輝度の輝尽発光を示すため好ましく、特に、輝尽性蛍光体が E u 付加 B a F I 化合物であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明において、蛍光体層に用いられる結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；および、ポリビニルブチラル、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどのような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができるが、本発明では、結合剤が熱可塑性エラストマーを主成分とする樹脂であることが特徴であり、熱可塑性エラストマーとしては、例えば、上記にも記載のポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、エチレン酢酸ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、天然ゴム系熱可塑性エラストマー、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマー、ポリイソプレン系熱可塑性エラストマー、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、スチレンーブタジエンゴム及びシリコンゴム系熱可塑性エラストマー等が挙げら

れる。

【 0 0 4 8 】

これらのうち、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー及びポリエステル系熱可塑性エラストマーは、蛍光体との結合力が強いため分散性が良好であり、また延性にも富み、放射線増感スクリーンの対屈曲性が良好となるので好ましい。なお、これらの結合剤は、架橋剤により架橋されたものでも良い。

【 0 0 4 9 】

塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線画像変換パネルのヘイズ率の設定値によって異なるが、蛍光体に対し 1 ～ 2 0 質量部が好ましく、さらには 2 ～ 1 0 質量部がより好ましい。

【 0 0 5 0 】

輝尽性蛍光体層塗布液の調製に用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等の低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル、トリオール、キシロールなどの芳香族化合物、メチレンクロライド、エチレンクロライドなどのハロゲン化炭化水素およびそれらの混合物などが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の輝尽性蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。また、可塑剤の例としては、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸ジフェニルなどのリン酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチル等のフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、

ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。また、輝尽性蛍光体層塗布液中に、輝尽性蛍光体粒子の分散性を向上させる目的で、ステアリン酸、フタル酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などの分散剤を混合してもよい。

【0052】

輝尽性蛍光体層用塗布液の調製は、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、アトライター、三本ロールミル、高速インペラー分散機、K a d yミル、あるいは超音波分散機などの分散装置を用いて行なわれる。

【0053】

上記のようにして調製された塗布液を、後述する支持体表面に均一に塗布することにより塗膜を形成する。用いることのできる塗布方法としては、通常の塗布手段、例えば、ドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リップコーターなどを用いることができる。

【0054】

上記の手段により形成された塗膜を、その後加熱、乾燥されて、支持体上への輝尽性蛍光体層の形成を完了する。輝尽性蛍光体層の膜厚は、目的とする放射線画像変換パネルの特性、輝尽性蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、本発明においては、0.5～1mmであり、好ましくは10～500μmである。

【0055】

また、輝尽性蛍光体層には高光吸収物質、高光反射率の物質等を含有させてもよい。これにより輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

【0056】

高光反射率の物質とは、輝尽励起光（500～900nm、特に600～800nm）に対する反射率の高い物質のことをいい、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銀、インジウム、その他の金属等、白色顔料及び緑色～赤色領域の色材を用いることができる。白色顔料は輝尽発光も反射することができる。

【0057】

白色顔料としては、例えば、 TiO_2 （アナターゼ型、ルチル型）、 MgO 、 $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ 、 BaSO_4 、 Al_2O_3 、 M(II)FX （但し、 M(I) は Ba 、 Sr 及び Ca の各原子から選ばれるの少なくとも一種の原子であり、 X は Cl 原子又は Br 原子である。）、 CaCO_3 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、リトポン（ $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$ ）、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸塩、塩基性磷酸鉛、珪酸アルミニウムなどがあげられる。

【0058】

これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線画像変換パネルの感度を顕著に向上させることができる。

【0059】

また、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボンブラック、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンブラックは輝尽発光も吸収する。

【0060】

また、色材は、有機又は無機系色材のいずれでもよい。

有機系色材としては、例えば、ザボンファーストブルー3G（ヘキスト製）、エストロールブリルブルーN-3RL（住友化学製）、D&CブルーNo. 1（ナショナルアニリン製）、スピリットブルー（保土谷化学製）、オイルブルーNo. 603（オリエント製）、キトンブルーA（チバガイギー製）、アイゼンカチロンブルーGLH（保土ヶ谷化学製）、レイクブルーAFH（協和産業製）、プリモシアニン6GX（稲畑産業製）、ブリルアシッドグリーン6BH（保土谷化学製）、シアンブルーBNRCS（東洋インク製）、ライオノイルブルーSL（東洋インク製）等が用いられる。

【0061】

また、カラーインデクスNo. 24411、23160、74180、74200、22800、23154、23155、24401、14830、15050、15760、15707、17941、74220、13425、133

61、13420、11836、74140、74380、74350、74460等の有機系金属錯塩色材もあげられる。

【0062】

無機系色材としては群青、例えば、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、 $TiO_2-ZnO-Co-NiO$ 系等の無機顔料があげられる。

【0063】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は保護層を有していても良い。

保護層は保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。あるいは別途形成した保護層上に輝尽性蛍光体層を形成する手段を取ってもよい。

【0064】

保護層の材料としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデンアクリロニトリル共重合体等の通常の保護層用材料が用いられる。他に透明なガラス基板を保護層としてもちいることもできる。

【0065】

また、この保護層は蒸着法、スパッタリング法等により、 SiC 、 SiO_2 、 SiN 、 Al_2O_3 等の無機物質を積層して形成してもよい。

【0066】

これらの保護層の層厚は0.1～2000 μm が好ましい。

図1は、本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【0067】

図1において21は放射線発生装置、22は被写体、23は輝尽性蛍光体を含む可視光ないし赤外光輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネル、24は放射線像変換パネル23の放射線潜像を輝尽発光として放出させるための輝尽励起光源、25は放射線像変換パネル23より放出された輝尽発光を検出する光電

変換装置、26は光電変換装置25で検出された光電変換信号を画像として再生する画像再生装置、27は再生された画像を表示する画像表示装置、28は輝尽励起光源24からの反射光をカットし、放射線像変換パネル23より放出された光のみを透過させるためのフィルタである。

【0068】

尚、図1は被写体の放射線透過像を得る場合の例であるが、被写体22自体が放射線を放射する場合には、前記放射線発生装置21は特に必要ない。

【0069】

また、光電変換装置25以降は放射線像変換パネル23からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、前記に限定されない。

【0070】

図1に示されるように、被写体22を放射線発生装置21と放射線像変換パネル23の間に配置し放射線Rを照射すると、放射線Rは被写体22の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像R I（即ち、放射線の強弱の像）が放射線像変換パネル23に入射する。

【0071】

この入射した透過像R Iは放射線像変換パネル23の輝尽性蛍光体層に吸収され、これによって輝尽性蛍光体層中に吸収された放射線量に比例した数の電子及び／又は正孔が発生し、これが輝尽性蛍光体のトラップレベルに蓄積される。

【0072】

即ち、放射線透過像のエネルギーを蓄積した潜像が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。

【0073】

また、可視あるいは赤外領域の光を照射する輝尽励起光源24によって輝尽性蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子及び／又は正孔を追い出し、蓄積されたエネルギーを輝尽発光として放出させる。

【0074】

この放出された輝尽発光の強弱は蓄積された電子及び／又は正孔の数、すなわち放射線像変換パネル23の輝尽性蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強

弱に比例しており、この光信号を、例えば、光電子増倍管等の光電変換装置 2 5 で電気信号に変換し、画像再生装置 2 6 によって画像として再生し、画像表示装置 2 7 によってこの画像を表示する。

【 0 0 7 5 】

画像再生装置 2 6 は単に電気信号を画像信号として再生するのみでなく、いわゆる画像処理や画像の演算、画像の記憶、保存等が出来るものを使用するとより有効である。

【 0 0 7 6 】

また、光エネルギーで励起する際、輝尽励起光の反射光と輝尽性蛍光体層から放出される輝尽発光とを分離する必要があることと、輝尽性蛍光体層から放出される発光を受光する光電変換器は一般に 6 0 0 n m 以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布を持ったものが望ましい。

【 0 0 7 7 】

本発明の輝尽性蛍光体の発光波長域は 3 0 0 ~ 5 0 0 n m であり、一方輝尽励起波長域は 5 0 0 ~ 9 0 0 n m であるので前記の条件を同時に満たすが、最近、診断装置のダウンサイジング化が進み、放射線像変換パネルの画像読み取りに用いられる励起波長は高出力で、且つ、コンパクト化が容易な半導体レーザが好まれ、そのレーザ光の波長は 6 8 0 n m であることが好ましく、本発明の放射線像変換パネルに組み込まれた輝尽性蛍光体は、6 8 0 n m の励起波長を用いた時に、極めて良好な鮮鋭性を示すものである。

【 0 0 7 8 】

即ち、本発明の輝尽性蛍光体はいずれも 5 0 0 n m 以下に主ピークを有する発光を示し、輝尽励起光の分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を高めることができる。

【 0 0 7 9 】

輝尽励起光源 2 4 としては、放射線像変換パネル 2 3 に使用される輝尽性蛍光体の輝尽励起波長を含む光源が使用される。特にレーザ光を用いると光学系が簡単になり、また輝尽励起光強度を大きくすることができるために輝尽発光効率を

あげることができ、より好ましい結果が得られる。

【 0 0 8 0 】

レーザとしては、例えば、He-Neレーザ、He-Cdレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、N₂レーザ、YAGレーザ及びその第2高調波、ルビーレーザ、半導体レーザ、各種の色素レーザ、銅蒸気レーザ等の金属蒸気レーザ等がある。通常はHe-NeレーザやArイオンレーザのような連続発振のレーザが望ましいが、パネル1画素の走査時間とパルスとを同期させればパルス発振のレーザを用いることもできる。

【 0 0 8 1 】

また、フィルタ28を用いずに特開昭59-22046号に示されるような、発光の遅延を利用して分離する方法によるときは、連続発振レーザを用いて変調するよりもパルス発振のレーザを用いる方が好ましい。

【 0 0 8 2 】

上記の各種レーザ光源の中でも、半導体レーザは小型で安価であり、しかも変調器が不要であるので特に好ましく用いられる。

【 0 0 8 3 】

フィルタ28としては放射線像変換パネル23から放射される輝尽発光を透過し、輝尽励起光をカットするものであるから、これは放射線像変換パネル23に含有する輝尽性蛍光体の輝尽発光波長と輝尽励起光源24の波長の組合わせによって決定される。

【 0 0 8 4 】

例えば、輝尽励起波長が500～900nmで輝尽発光波長が300～500nmにあるような実用上好ましい組合わせの場合、フィルタとしては例えば東芝社製C-39、C-40、V-40、V-42、V-44、コーニング社製7-54、7-59、スペクトロフィルム社製BG-1、BG-3、BG-25、BG-37、BG-38等の紫～青色ガラスフィルタを用いることができる。又、干渉フィルタを用いると、ある程度、任意の特性のフィルタを選択して使用できる。光電変換装置25としては、光電管、光電子倍增管、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、光導電素子等光量の変化を電子信号の変化に変換

し得るものなら何れでもよい。

【0085】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0086】

実施例 1

《放射線画像変換パネル試料 1～8（表中、試料 1～8）の作製》

輝尽性蛍光体の形成方法

CsBr、1mol に対し、Eu 量 5/10,000mol となるように CsCO₃、HBr 及び Eu₂O₃ を水に加え溶解させ、水溶液とする。90～110℃にて該水溶液を濃縮して飽和溶液とし、水溶液液相（水相）を作製した。

【0087】

該水溶液液相上に EDTA の液膜形成層を形成し、その上にイソプロピルアルコールを有する有機相を順次形成させた水溶液液相をホモジナイザーで 3,000rpm にて攪拌し、CsBr 粒子が析出し、平均粒径 5μm の CsBr:Eu 蛍光体前駆体を得た。水相と有機相の比率は 1:1 であった。

【0088】

この蛍光体前駆体を Ar ガス雰囲気下で 700℃にて昇華し、バイパスを経由して冷却ゾーンにて補足し、母体となる蛍光体を得た。

【0089】

蛍光体層形成するために前記蛍光体及びポリエステル溶液（バイロン 63ss 東洋紡社製）を固形分濃度 95 質量%用いて、蛍光体 5 質量%樹脂溶液として混合分散して塗料とした。

【0090】

該塗料を、188μm ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ製 188X30）支持体上に塗布する際、塗布後の乾燥雰囲気を Ar ガスのイナータオープン中 80℃、100℃、110℃の 3 つのゾーンの乾燥ゾーン工程を設け、塗布、乾燥速度を 2m/min とし輝尽性蛍光体層を設けた。

【 0 0 9 1 】

前記輝度性蛍光体層を有する支持体を、裏面にAL泊を貼り付けたバリア袋（GL-AE凸版）に入れて密封して放射線像変換パネル1を得た。

【 0 0 9 2 】

実施例1において、蛍光体粒子を前記水相、有機相比率を変え、有機溶媒種（溶解度の異なる）を変え微粒子化した以外は、実施例1と同様にして、放射線像変換パネル試料2～8を得た。

【 0 0 9 3 】

得られた放射線像変換パネル試料1～8について、下記のような評価を行った。

《鮮鋭性評価》

各々作製した放射線像変換パネル試料の鮮鋭性は、変調伝達関数（MTF）を求めて評価した。

【 0 0 9 4 】

MTFは、放射線像変換パネル試料にCTFチャートを貼付した後、放射線像変換パネル試料に80kVpのX線を10mR（被写体までの距離：1.5m）照射した後、100μmφの直径の半導体レーザ（680nm：パネル上でのパワー40mW）を用いてCTFチャート像を走査読み取りして求めた。表の値は、2.01p/mmのMTF値を足し合わせた値で示す。得られた結果を表1に示す。

【 0 0 9 5 】

《輝度の評価》

輝度はコニカ（株）製Regius350を用いて評価を行った。

【 0 0 9 6 】

鮮鋭性評価と同様にX線をタングステン管球にて80kVp、10mA sで爆射線源とプレート間距離2mで照射した後、Regius350にプレートを設置して読みとった。得られたフォトマルからの電気信号をもとに評価を行った。

【 0 0 9 7 】

《輝度ムラの評価》

得られた各試料をX線照射量として80kVp10mA s撮影管距離2mにて

撮影後 Regius 150（コニカ製）にて読みとりを行い均一画像データ上のデジタル信号を標準偏差 S. D. にて求め、この値を輝度ムラとした。

【0098】

《（2，0，0）面比率の測定》

得られた各蛍光体を粉末 X 線回折法にてガラスの試料ホルダーに入れ理学社製 RINT 2000 にて測定した。

【0099】

得られた 43° ピークを（2，0，0）面とし、最大ピークに対して 5% 以上のピーク強度のあるピークの総和強度を 100% として（2，0，0）面ピークの比率を測定した。

【0100】

《母体 CsBr 以外の化合物量の測定》

蛍光体を純水に溶解し、得られた水溶液を ICP にて測定し、表中、母体 CsBr 以外の化合物量を総量（ppm）として記載した。

【0101】

《残光＝輝尽残光の評価》

各試料の画像部の基準信号を 1.0 として画像の無い部分のエッジから 50 画素目の信号値を基準信号で割った値である。

【0102】

《瞬時残光＝X線瞬時残光の評価》

瞬時残光はレーザを照射しないで読みとりを行い、読みとり開始点を 1.0、読みとり終了点を残光量として求めた値である。

【0103】

結果を以下に示す。

【0104】

【表 1】

	総量 (ppm)	(2,0,0) 面比率%	輝度	MTF (2lp/mm) (%)	輝度 ムラ (S.D)	残光	瞬時残光	試料
比較例1	昇華 3325	42	0.68	34	12	0.00004	0.3862	1
比較例2	昇華 2124	48	0.72	33	8	0.00002	0.2731	2
実施例1	昇華 995	72	1.82	32	6	0.00003	0.0018	3
実施例2	昇華 428	92	1.92	41	5	0.00007	0.0002	4
実施例3	昇華 332	99	1.62	42	3	0.00005	0.0004	5
実施例4	昇華 125	100	1.58	44	3	0.00004	0.0002	6
比較例3	昇華 66	90	0.24	31	1	0.00004	0.0003	7

【0105】

表1から明らかなように、本発明の試料が比較の試料に比して優れていることが分かる。

【0106】

【発明の効果】

実施例で実証した如く、本発明による放射線画像変換パネル及び輝尽性蛍光体の形成方法は、安定性（輝度ムラが少なく）が改善され、残光特性、瞬時残光特性に優れ、且つ、高輝度、高鮮鋭性であり、優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

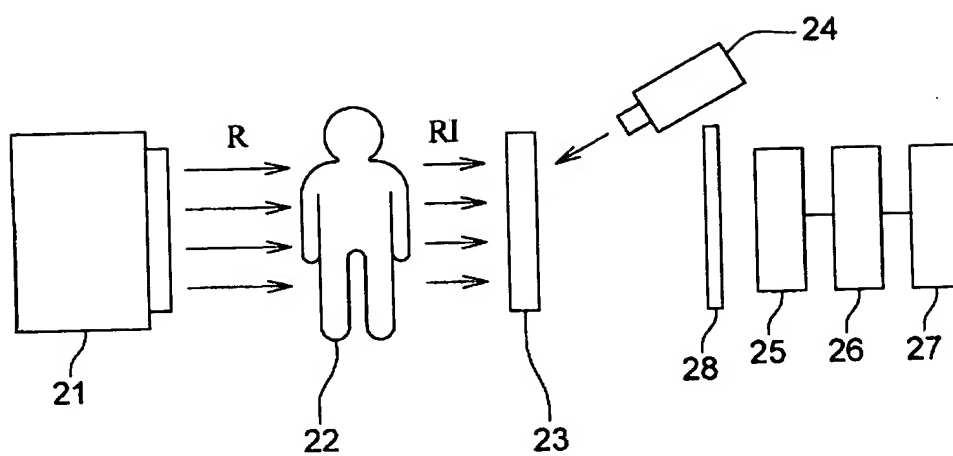
本発明の放射線画像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 2 1 放射線発生装置
- 2 2 被写体
- 2 3 放射線像変換パネル
- 2 4 輝尽励起光源
- 2 5 光電変換装置
- 2 6 画像再生装置
- 2 7 画像表示装置
- 2 8 フィルタ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定性（輝度ムラが少なく）が改善され、残光特性、瞬時残光特性に優れ、且つ、高輝度、高鮮鋭性である放射線画像変換パネル及び蛍光体粒子の形成方法の提供。

【解決手段】 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも1層の輝尽性蛍光体層がCsBr:Eu前駆体を昇華して得られる輝尽性蛍光体及び高分子材料により50 μ m～1mmの膜厚を有するように形成され、該輝尽性蛍光体中の母体を形成するCsBr以外の化合物の含有量が100～1000ppm未満であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-276515	
受付番号	50201417511	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0095
作成日	平成14年 9月25日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月24日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社